

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 47/24 // (A01N 47/24, 55:00, 47:38, 43:653, 43:54, 37:52, 37:50)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40688
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	6. November 1997 (06.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02047		DECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbühlring 79, D-68526 Ladenburg (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. April 1997 (23.04.97)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(30) Prioritätsdaten:		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
196 16 717.5 26. April 1996 (26.04.96) DE 196 17 075.3 29. April 1996 (29.04.96) DE 196 17 074.5 29. April 1996 (29.04.96) DE 196 18 676.5 9. Mai 1996 (09.05.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagem-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67434 Hambach (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). SCHELBERGER, Klaus [DE/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönheim (DE). LEYEN-			
(54) Title: FUNGICIDE MIXTURE			
(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNG			
(57) Abstract			
<p>This invention concerns a fungicide mixture containing in synergistically effective quantities a) a Carbamat of formula (I) in which T stands for CH or N, n for 0, 1 or 2, and R stands for halogen, C₁C₄-alkyl or C₁C₄-alkyl halide, where the radicals R can be different, if n stands for 2, and at least one compound is selected from b) oxime ethers of formula (II) (in which the substituents have the following meaning: X is oxygen or amino (NH); Y is CH or N; Z is oxygen, sulphur, amino (NH) or C₁C₄-alkyl amino (N-alkyl); R' is alkyl, alkyl halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl halide, alkynyl, cycloalkyl-methyl or optionally substituted benzyl, c.1) oxime ether carboxylic ester of formula (IIIa), c.2) oxime ether carboxylic acid amide of formula (IIIb), c.3) methoxyacrylic acid ester of formula (IIIc), d) one or more azole derivatives 1-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-bromo-2-(2,4-dichlorophenyl)tetrahydrofuryl]-1H-1,2,4-triazole (IV.1), 2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol (IV.2), (+)-4-chloro-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-chlorophenylether (IV.3), (E)-(R,S)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol (IV.4), (Z)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorophenyl)-3-(2-chlorophenyl)-oxirane (IV.5), 4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-butyronitril (IV.6), 3-(2,4-dichlorophenyl)-6-fluoro-2-(1H-1,2,4-triazolyl-1-yl)chinazolin-4(3H)-one (IV.7), bis(4-fluorophenyl)(methyl)(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)silane (IV.8), (R,S)-2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (IV.9), (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol (IV.10), N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazol-1-carboxamide (IV.11) (+)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol (IV.12), (R,S)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (IV.13), (+)-2-(2,4-dichlorophenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-yl)-propyl-1,1,2,2-tetrafluoroethylether (IV.14) and (E)-1-[1-[4-chloro-2-(trifluoromethyl)-phenyl]imino]-2-propoxyethyl-1H-imidazol (IV.15), (RS)-2,4'-difluoro-α-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzhydryl-alcohol (IV.16), 2-p-chlorophenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-hexane-nitrile (IV.17).</p>			

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischung, enthaltend: a) ein Carbamat der Formel (I), in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und mindestens eine Verbindung ausgewählt aus b) Oximethern der Formel (II), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: X Sauerstoff oder Amino (NH); Y CH oder N; Z Sauerstoff, Schwefel, Amino (NH) oder C₁-C₄-Alkylamino (N-Alkyl); R' Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl-methyl, oder ggf. subst. Benzyl; c.1) dem Oximethercarbonsäureester der Formel (IIIa), c.2) dem Oximethercarbonsäureamid der Formel (IIIb), c.3) dem Methoxyacrylsäureester der Formel (IIIc), d) einem oder mehreren Azolderivaten 1-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-brom-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrofuryl]-1H-1,2,4-triazol (IV.1), 2-(4-Chlorphenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol (IV.2), (+)-4-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-chlorphenylether (IV.3), (E)-(R,S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol (IV.4), (Z)-2-(1H-1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-Chlorphenyl)-oxiran (IV.5), 4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-butyronitril (IV.6), 3-(2,4-Dichlorphenyl)-6-fluor-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on (IV.7), Bis(4-fluorphenyl)(methyl)(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)silan (IV.8), (R,S)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (IV.9), (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol (IV.10), N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]imidazol-1-carboxamid (IV.11), (+)-1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol (IV.12), (R,S)-1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (IV.13), (+)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-yl)-propyl-1,1,2,2-tetrafluorethylether (IV.14) und (E)-1-[1-[4-Chlor-2-(trifluormethyl)-phenyl]imino]-2-propoxyethyl]-1H-imidazol (IV.15), (RS)-2,4'-Difluor-α-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzhydryl-alkohol (IV.16), 2-p-Chlorphenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-hexanenitril (IV.17) in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Fungizide Mischung

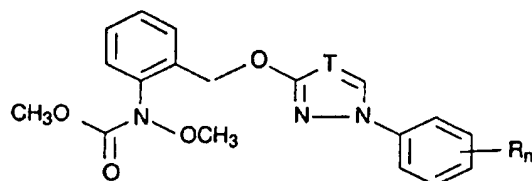
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, welche

a) ein Carbamat der Formel I,

10

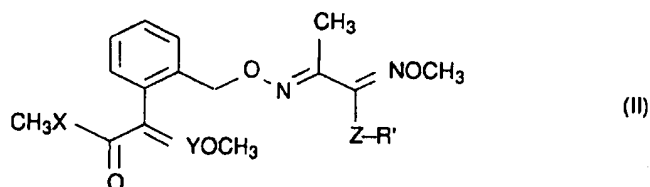


15

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und mindestens eine Verbindung aus den Gruppen b) -d):

20 b) Oximether der Formel II,

25



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

30 X Sauerstoff oder Amino (NH);

Y CH oder N;

Z Sauerstoff, Schwefel, Amino (NH) oder C₁-C₄-Alkylamino (N-C₁-C₄-Alkyl);

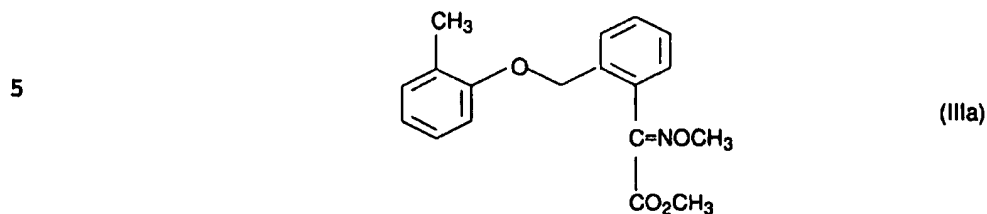
35

R' C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Halogenalkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-methyl, oder Benzyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio;

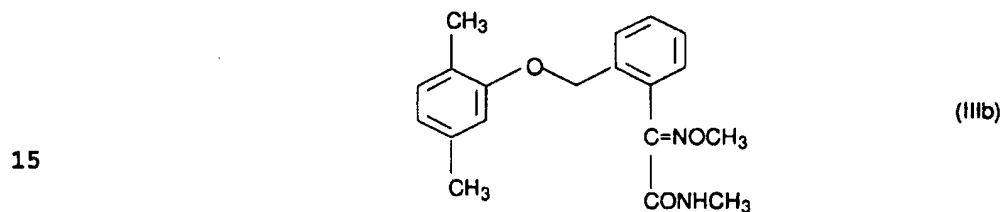
45

2

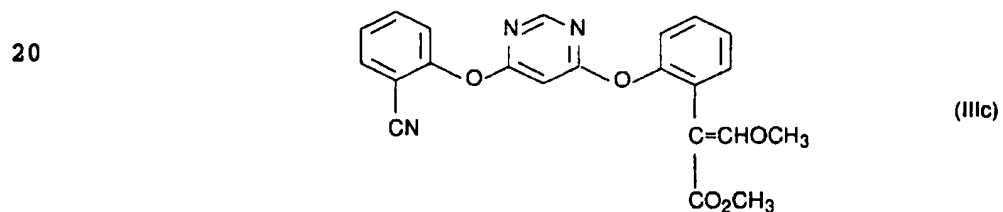
c.1) der Oximethercarbonsäureester der Formel IIIa,



10 c.2) das Oximethercarbonsäureamid der Formel IIIb



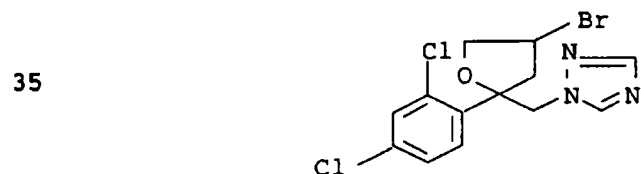
c.3) der Methoxyacrylsäureester der Formel IIIc,



25 und/oder

d) ein Azolderivat IV ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IV.1 bis IV.17

30 - 1-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrofuryl]-1H-1,2,4-triazol (IV.1)

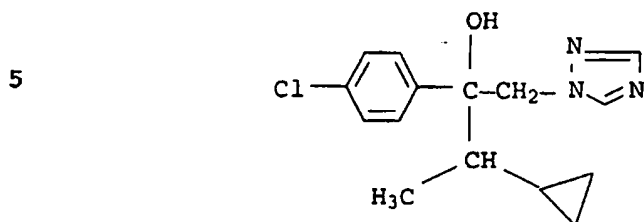


40

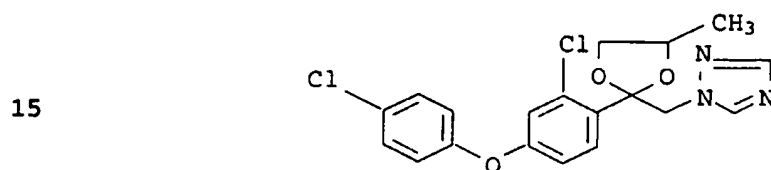
45

3

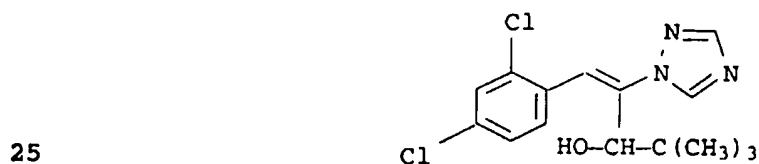
- 2-(4-Chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol (IV.2)



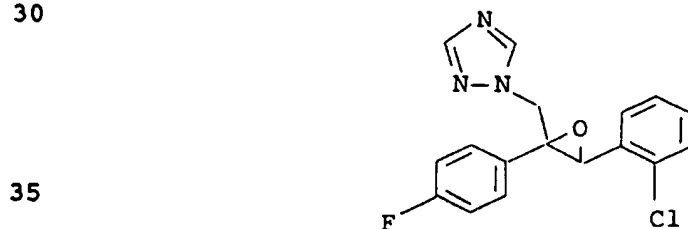
- 10 - (+)-4-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-chlorophenylether (IV.3)



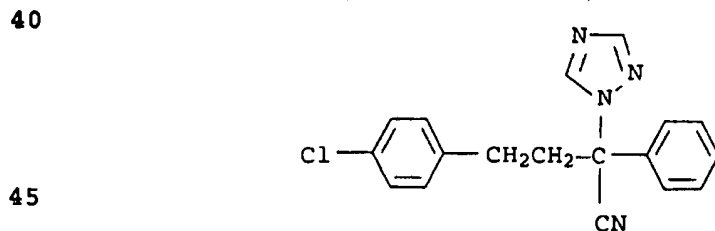
- 20 - (E)-(R,S)-1-(2,4-Dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol (IV.4)



- 30 - (Z)-2-(1H-1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorophenyl)-3-(2-chlorophenyl)-oxiran (IV.5)



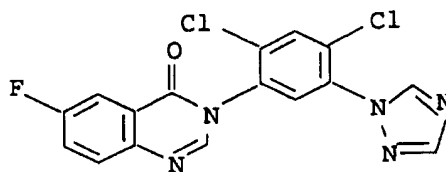
- 40 - 4-(4-Chlorophenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-butyronitril (IV.6)



4

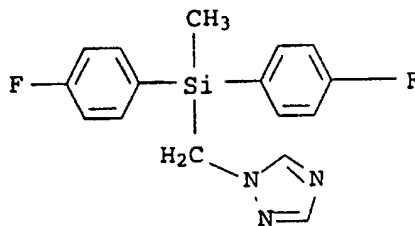
- 3-(2,4-Dichlorophenyl)-6-fluor-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on (IV.7)

5



- Bis(4-fluorphenyl) (methyl) (1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)silan (IV.8)

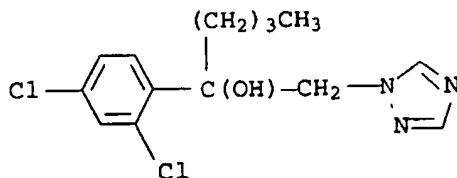
10



15

- (R,S)-2-(2,4-Dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (IV.9)

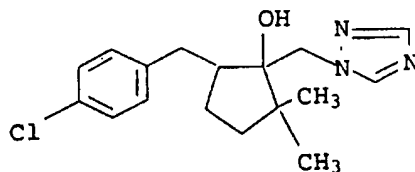
20



25

- (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol (IV.10)

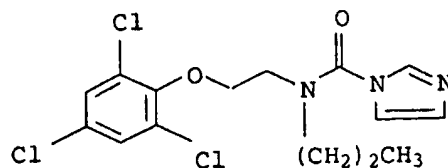
30



35

- N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]imidazol-1-carboxamid (IV.11)

40

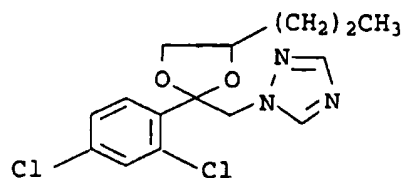


45

5

- (+)-1-[2-(2,4-Dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol (IV.12)

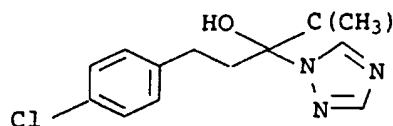
5



10

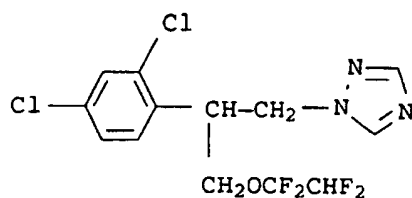
- (R,S)-1-(4-Chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (IV.13)

15



- (+)-2-(2,4-Dichlorophenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-propyl-1,1,2,2-tetrafluoroethylether (IV.14)

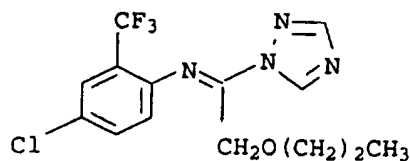
20



25

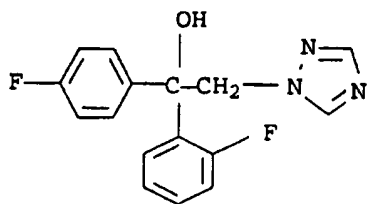
- (E)-1-[1-[[4-Chlor-2-(trifluormethyl)-phenyl]imino]-2-propoxyethyl]-1H-imidazol (IV.15)

30



- (RS)-2,4'-Difluor-α-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-benzohydroxyl-alkohol (IV.16)

35

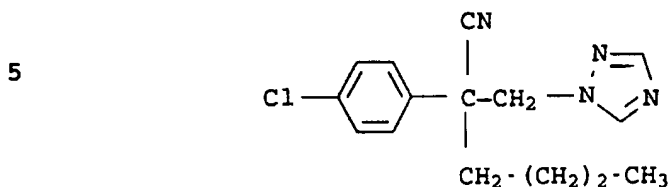


40

45

6

- 2-p-Chlorphenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-hexanenitril (IV.17)



- 10 in einer synergistisch wirksamen Menge enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I, II, III und IV und die Verwendung der Verbindung I, II, III und IV zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (WO-A 96/01,256 und 96/01,258).

20

Die Verbindungen II werden in der Literatur als Fungizide und Insektizide beschrieben (DE-Anm. Nr. 19 528 651.0).

- Ebenfalls bekannt sind die Verbindungen IIIa (EP-A 253 213),
 25 IIIb (EP-A 477 631) und die Verbindung IIIc (EP-A 382 375),
 deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze.

Die Azolderivate IV, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze sind dem Fachmann aus der Literatur bekannt:

30

- IV.1: common name: Bromuconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-
 Pests Dis., 5-6, 439 (1990);
 IV.2: common name: Cyproconazol, US-A 4,664,696;
 IV.3: common name: Difenconazol, GB-A 2,098,607;
 35 IV.4: common name: Diniconazol, CAS RN [83657-24-3];
 IV.5: common name (vorgeschlagen): Epoxiconazol, EP-A 196 038;
 IV.6: common name: Fenbuconazol (vorgeschlagen), EP-A 251 775;
 IV.7: common name: Fluquinconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-
 Pests Dis., 5-3, 411 (1992);
 40 IV.8: common name: Flusilazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-
 Pests Dis., 1, 413 (1984);
 IV.9: common name: Hexaconazol, CAS RN [79983-71-4];
 IV.10: common name: Metconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-
 Pests Dis., 5-4, 419 (1992);
 45 IV.11: common name: Prochloraz, US-A 3,991,071;
 IV.12: common name: Propiconazol, GB-A 1,522,657;
 IV.13: common name: Tebuconazol, US-A 4,723,984;

- IV.14: common name: Tetraconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-
Pests Dis., 1, 49 (1988);
IV.15: common name: Triflumizol, JP-A 79/119,462
IV.16: common name: Flutriafol, CAS RN [76674-21-0]
5 IV.17: common name: Myclobutanil, CAS RN [88671-89-0].

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde,
10 die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es
15 wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder III oder IV oder bei Anwendung der Verbindungen I und II oder III oder IV nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

20

Die Formel I repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

25 Tabelle 1:

	Nr.	T	R _n
	I.1	N	2-F
30	I.2	N	3-F
	I.3	N	4-F
	I.4	N	2-Cl
	I.5	N	3-Cl
35	I.6	N	4-Cl
	I.7	N	2-Br
	I.8	N	3-Br
	I.9	N	4-Br
40	I.10	N	2-CH ₃
	I.11	N	3-CH ₃
	I.12	N	4-CH ₃
	I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
	I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
45	I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
	I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂

8

	Nr.	T	R _n
5	I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
	I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
	I.19	N	2-CF ₃
	I.20	N	3-CF ₃
	I.21	N	4-CF ₃
10	I.22	N	2,4-F ₂
	I.23	N	2,4-Cl ₂
	I.24	N	3,4-Cl ₂
	I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
	I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
15	I.27	CH	2-F
	I.28	CH	3-F
	I.29	CH	4-F
	I.30	CH	2-Cl
	I.31	CH	3-Cl
20	I.32	CH	4-Cl
	I.33	CH	2-Br
	I.34	CH	3-Br
	I.35	CH	4-Br
	I.36	CH	2-CH ₃
25	I.37	CH	3-CH ₃
	I.38	CH	4-CH ₃
	I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
	I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
	I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
30	I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
	I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
	I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
	I.45	CH	2-CF ₃
	I.46	CH	3-CF ₃
35	I.47	CH	4-CF ₃
	I.48	CH	2,4-F ₂
	I.49	CH	2,4-Cl ₂
	I.50	CH	3,4-Cl ₂
	I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
40	I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und I.38.

Die allgemeine Formel II steht insbesondere repräsentativ für 5 Oximether, in denen X Sauerstoff und Y CH bedeutet oder X Amino und Y N bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen II bevorzugt, in denen Z für Sauerstoff steht.

10

Gleichermaßen werden Verbindungen II bevorzugt, in denen R' für Alkyl und Benzyl steht.

Im Hinblick auf ihre Verwendung in den erfindungsgemäßen syner- 15 gistischen Mischungen werden insbesondere die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen II bevorzugt:

Tabelle 2

Verbindungen der Formel IIA, in denen ZR' für eine Verbindung 20 jeweils einer Zeile der Tabelle B entspricht

25

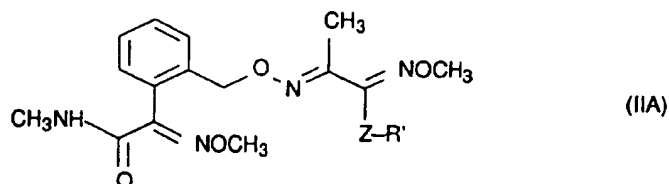
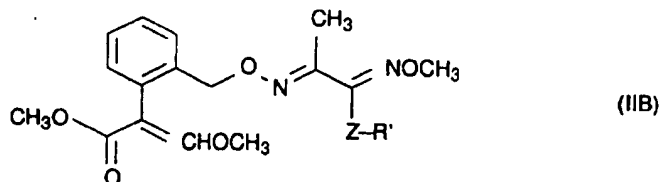


Tabelle 3

Verbindungen der Formel IIB, in denen ZR' für eine Verbindung 30 jeweils einer Zeile der Tabelle B entspricht

30



35

Tabelle B:

Nr.	ZR'
40 II.1	O-CH ₂ CH ₂ CH ₃
II.2	O-CH(CH ₃) ₂
II.3	O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
II.4	O-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
II.5	O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
45 II.6	O-C(CH ₃) ₃
II.7	S-C(CH ₃) ₃

10

Nr.	ZR'
II.8	$\text{O-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
II.9	$\text{O-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3$
5 II.10	O-C(Cl)=CCl_2
II.11	$\text{O-CH}_2\text{CH=CH-Cl (trans)}$
II.12	$\text{O-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$
II.13	$\text{O-CH}_2\text{-(cyclopropyl)}$
10 II.14	$\text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
II.15	$\text{O-CH}_2\text{-[4-F-C}_6\text{H}_4\text{]}$

Die Verbindungen der Formeln I, II und III können in Bezug auf die C=Y- bzw. C=CH- oder C=N-Doppelbindungen in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das Z-Isomer Anwendung, wobei das Z-Isomere besonders bevorzugt ist.

Die C=N-Doppelbindungen der Oximethergruppierungen in der Seitenkette der Verbindungen I können jeweils als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerenmischungen vorliegen. Die Verbindungen I können sowohl als Isomerenmischungen als auch als reine Isomere in den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden. Im Hinblick auf ihre Verwendung werden insbesondere Verbindungen I bevorzugt, in denen die endständige Oximethergruppierung der Seitenkette in der cis-Konfiguration vorliegt (OCH₃ zu ZR').

Die Verbindungen I, II, III und IV sind wegen ihres basischen Charakters in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloroessigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyanensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäure-

11

gruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

- 10 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in
- 15 Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die

20 reinen Wirkstoffe I, II, III und IV ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind binäre Mischungen aus Verbindungen I mit einer Verbindung II, III oder IV; es können jedoch auch ternäre bzw. quaternäre Mischungen, die 3 bzw.

4 Komponenten enthalten, eingesetzt werden.

30

Ein bevorzugtes Beispiel von Dreikomponentenmischungen sind Mischungen aus Verbindungen der Formel I, III und IV, wobei als Komponente IV bevorzugt die Verbindungen IV.1, IV.4, IV.5 und IV.10, besonders bevorzugt die Verbindung IV.5 (Epoxiconazol)

35 eingesetzt werden.

Die Mischungen der Verbindungen I und II oder III oder IV bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I, II, III und IV zeichnen sich durch eine hervor-

40 ragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

45

12

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-
sepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste,
Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja,
5 Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von
Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden
pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an
10 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an
Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Puccinia-Ar-
ten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis
(Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria
15 nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren,
Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erd-
nüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Ger-
ste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kar-
toffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen
20 und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an
Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar,
beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

25

Die Verbindungen I, II, III und IV können gleichzeitig gemeinsam
oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die
Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Aus-
wirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

30

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem
Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 70:1 bis
5:1, insbesondere 50:1 bis 1:1 (II:I) angewandt.

35

Die Verbindungen I und III werden üblicherweise in einem
Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 5:1 bis
0,5:1, insbesondere 3:1 bis 0,2:1 (III:I) angewandt.

40

Die Verbindungen I und IV werden in der Regel in einem Gewichts-
verhältnis von 10:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 10:1 bis 0,2:1, ins-
besondere 5:1 bis 0,2:1 (IV:I) angewandt.

45

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je
nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I bei
0,005 bis 0,5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg/ha, ins-
besondere 0,01 bis 0,3 kg/ha.

13

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend in der Regel bei 0,1 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,5 bis 5 kg/ha, insbesondere 1 bis 4 kg/ha.

- 5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend in der Regel bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 0,5 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen IV liegen im allgemeinen bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 1 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,5 kg/ha.

- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 100 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 15 50 g/kg, insbesondere 0,01 bis 10 g/kg verwendet.

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder III oder IV oder der Mischungen aus den
20 Verbindungen I, II, III und IV durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw.
25 die Verbindungen I, II und III können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und
30 durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

- 35 Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- 40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-
45 und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-

14

aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy-ethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycoether, 5 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxy-ethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglyco-etheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methyl-cellulose in Betracht.

10

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder III oder IV oder der Mischung aus den Verbindungen I und II, III oder IV mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

15

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- 20 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, 25 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, 30 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I, II, III oder IV bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II bzw. III bzw. IV. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

35

Die Verbindungen I, II, III oder IV bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I, II, III und IV 40 bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt 45 sich durch folgende Versuche zeigen:

15

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 5 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blatt-
10 flächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

15

Colby Formel:

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z / 100$$

20 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A, B und C in den Konzentrationen a, b und c

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
25 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
30 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

z der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
35 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs C in der Konzentration c

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

40

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

45

16

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

5

Beispiele 1-9 - Wirksamkeit gegen *Puccinia recondita* an Weizen (Weizenbraunrost)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Spritzbrühe, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt worden war, tropfnaß besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle. Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20-22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 4

35

	Wirkstoff oder Kombinationen	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	1V Kontrolle (unbehandelt)	(100 % Befall)	0
40	2V A = Verbindung Nr. 1.32 gemäß Tabelle 1	4	10
	3V B = Verbindung Nr. 1.38 gemäß Tabelle 1	4	30
	4V Verbindung IIIa	4	0
45	5V Verbindung IIIb	4	0

Tabelle 5

Bsp.	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad ^{*)}
6	4A + 4IIIa	50	10
7	4A + 4IIIa	30	10
8	4B + 4IIIa	80	30
9	4B + 4IIIB	60	30

10 *) berechnet nach Colby

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

15

Beispiele 10-17 - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnäße besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis forma specialis tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20-22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

40

45

Tabelle 6

	Wirkstoff oder Kombinationen	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	11V Kontrolle (unbehandelt)	(76 % Befall)	0
	12V A	4	61
	13V B	4	74
	14V Verbindung IIIb	4	34
10	15V Verbindung IIIc	4	34

Tabelle 7

15	Bsp.	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad ^{*)}
	16	4A + 4IIIb	93	74
	17	4B + 4IIIc	93	83

^{*)} berechnet nach Colby

20

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

25 Beispiele 18-32 - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis forma specialis tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 8

Bsp.	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	18V Kontrolle (unbehandelt)	92 % Befall)	0
	19V Verbindung Nr. 1.32 gemäß Tab. 1 = A	1,6 0,8	14 14
	20V Verbindung Nr. 1.38 gemäß Tab. 1 = B	1,6 0,8	0 0
10	21V IV. 5 = Epoxiconazol	0,8	89
	22V IV. 8 = Flusilazol	0,8	68
	23V IV. 9 = Hexaconazol	1,6 0,8	46 0
	24V IV. 12 = Propiconazol	0,8	0

15

Tabelle 9

Bsp.	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
20	25 0,8 A + 0,8 IV.5	98	90
	26 0,8 + 0,8 IV.8	95	72
25	27 1,6 A + 1,6 IV.9	95	53
	28 0,8 A + 0,8 IV.12	56	14
30	29 0,8 B + 0,8 IV.5	98	89
	30 0,8 B + 0,8 IV.8	95	68
35	31 0,8 B + 0,8 IV.9	48	0
40	32 0,8 B + 0,8 IV. 12	37	0

*) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

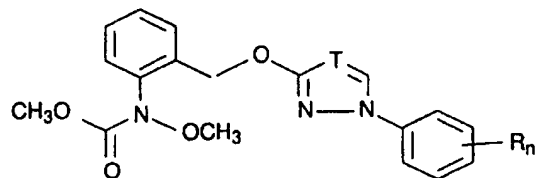
Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

a) ein Carbamat der Formel I,

10



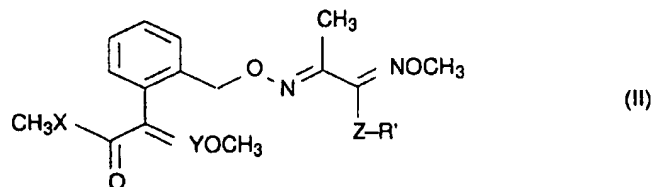
15

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und mindestens eine Verbindung aus den Gruppen b) - d):

20

b) Oximether der Formel II,

25



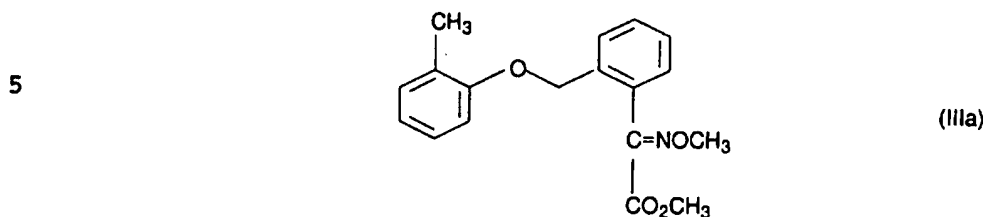
in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- X Sauerstoff oder Amino (NH);
- Y CH oder N;
- Z Sauerstoff, Schwefel, Amino (NH) oder C₁-C₄-Alkylamino (N-C₁-C₄-Alkyl);
- R' C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Halogenalkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-methyl, oder Benzyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio;

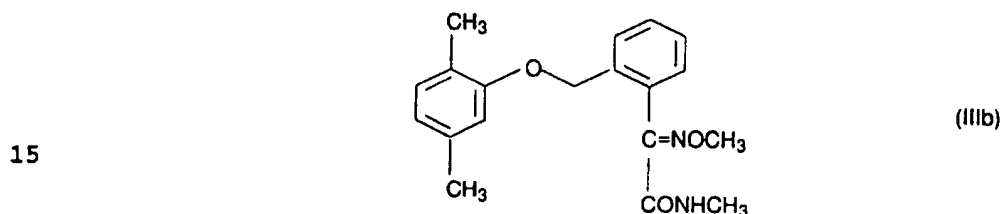
45

21

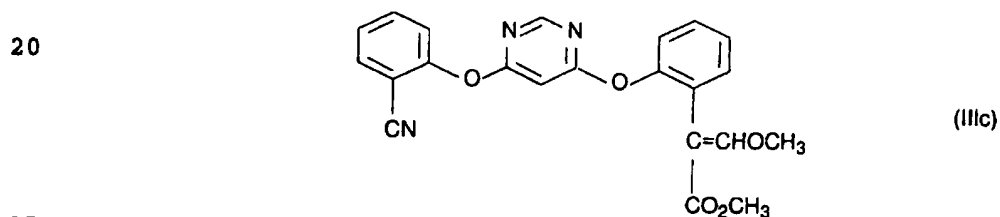
c.1) der Oximethercarbonsäureester der Formel IIIa,



10 c.2) das Oximethercarbonsäureamid der Formel IIIb



c.3) der Methoxyacrylsäureester der Formel IIIc,



25 d) ein Azolderivat IV ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IV.1 bis IV.17

- 30
- 1-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-brom-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrofuryl]-1H-1,2,4-triazol (IV.1)
 - 2-(4-Chlorphenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol (IV.2)

35

 - (±)-4-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-chlorphenylether (IV.3)

40

 - (E)-(R,S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol (IV.4)
 - (Z)-2-(1H-1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (IV.5)

45

 - 4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-butyronitril (IV.6)

22

- 3-(2,4-Dichlorphenyl)-6-fluor-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on (IV.7)
- 5 - Bis(4-fluorphenyl)(methyl)(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)silan (IV.8)
- (R,S)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (IV.9)
- 10 - (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol (IV.10)
- N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]imidazol-1-carboxamid (IV.11)
- 15 - (±)-1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol (IV.12)
- 20 - (R,S)-1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (IV.13)
- (±)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-yl)-propyl-1,1,2,2-tetrafluorethylether (IV.14) und
- 25 - (E)-1-[1-[[4-Chlor-2-(trifluormethyl)-phenyl]imino]-2-propoxyethyl]-1H-imidazol (IV.15)
- 30 - (RS)-2,4'-Difluor-α-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzhydryl-alkohol (IV.16)
- 2-p-Chlorphenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-hexanenitril (IV.17)

35

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend IIIa.
- 40 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend IIIb.
- 4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend IIIc.
- 5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend eines oder
- 45 mehrere der Azolderivate IV.1, IV.4, IV.5 und/oder IV.10..

23

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I
5 gemäß Anspruch 1 und einer Verbindung der Formeln II, III und/oder IV gemäß Anspruch 1 behandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizu-
10 haltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 0,5 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/02047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N47/24 //(A01N47/24,55:00,47:38,43:653,43:54,37:52,37:50)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18 January 1996 cited in the application see page 1, line 6 - page 2, line 23 see page 56, line 34 - page 58, line 29 see page 62; examples 2,6 ---	1-7
A	WO 96 01256 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18 January 1996 cited in the application see page 1, line 6 - page 2, line 24 see page 59, line 21 - page 61, line 14 see page 63; examples 5,8 see page 64; example 19 --- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 1997

Date of mailing of the international search report

27-08-1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02047

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 616 771 A (BASF AG) 28 September 1994 see the whole document ---	1-7
A	EP 0 531 837 A (BASF AG) 17 March 1993 see the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9601258 A	18-01-96	DE 4423613 A	11-01-96
		AU 2886395 A	25-01-96
		CA 2194502 A	18-01-96
		EP 0769010 A	23-04-97
		PL 318111 A	12-05-97

WO 9601256 A	18-01-96	DE 4423612 A	11-01-96
		AU 2922295 A	25-01-96
		CA 2194503 A	18-01-96
		FI 970067 A	05-03-97
		NO 970042 A	05-03-97
		PL 318100 A	12-05-97

EP 0616771 A	28-09-94	DE 4309857 A	06-10-94
		CA 2119992 A	27-09-94
		JP 6321708 A	22-11-94

EP 0531837 A	17-03-93	DE 4130298 A	18-03-93
		AT 135885 T	15-04-96
		AU 652855 B	08-09-94
		AU 2353692 A	18-03-93
		CA 2077245 A	13-03-93
		DE 59205825 D	02-05-96
		ES 2085526 T	01-06-96
		IL 102997 A	12-09-96
		JP 5221811 A	31-08-93
		NZ 244289 A	27-06-94
		US 5317027 A	31-05-94
		US 5399579 A	21-03-95
		US 5484779 A	16-01-96
		US 5260326 A	09-11-93
		ZA 9206921 A	11-03-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02047

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N47/24 //(A01N47/24,55:00,47:38,43:653,43:54,37:52,37:50)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18.Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 23 siehe Seite 56, Zeile 34 - Seite 58, Zeile 29 siehe Seite 62; Beispiele 2,6 ---	1-7
A	WO 96 01256 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18.Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 24 siehe Seite 59, Zeile 21 - Seite 61, Zeile 14 siehe Seite 63; Beispiele 5,8 siehe Seite 64; Beispiel 19 ---	1-7

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. August 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27-08-1997

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02047

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 616 771 A (BASF AG) 28.September 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	EP 0 531 837 A (BASF AG) 17.März 1993 siehe das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9601258 A	18-01-96	DE 4423613 A	11-01-96
		AU 2886395 A	25-01-96
		CA 2194502 A	18-01-96
		EP 0769010 A	23-04-97
		PL 318111 A	12-05-97

WO 9601256 A	18-01-96	DE 4423612 A	11-01-96
		AU 2922295 A	25-01-96
		CA 2194503 A	18-01-96
		FI 970067 A	05-03-97
		NO 970042 A	05-03-97
		PL 318100 A	12-05-97

EP 0616771 A	28-09-94	DE 4309857 A	06-10-94
		CA 2119992 A	27-09-94
		JP 6321708 A	22-11-94

EP 0531837 A	17-03-93	DE 4130298 A	18-03-93
		AT 135885 T	15-04-96
		AU 652855 B	08-09-94
		AU 2353692 A	18-03-93
		CA 2077245 A	13-03-93
		DE 59205825 D	02-05-96
		ES 2085526 T	01-06-96
		IL 102997 A	12-09-96
		JP 5221811 A	31-08-93
		NZ 244289 A	27-06-94
		US 5317027 A	31-05-94
		US 5399579 A	21-03-95
		US 5484779 A	16-01-96
		US 5260326 A	09-11-93
		ZA 9206921 A	11-03-94
